

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-12710

(43) 公開日 平成5年(1993)1月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 2 1	7215-5D		
B 4 1 M 5/26		8305-2H	B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-188239

(22) 出願日 平成3年(1991)7月3日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 遊佐 敦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 亀崎 久光

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 田村 礼仁

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 武 顕次郎

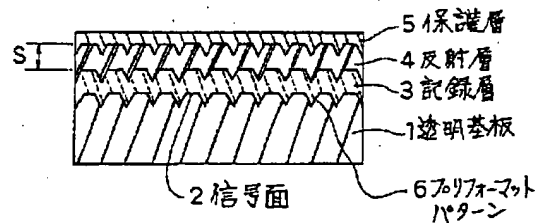
(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 情報の長期保存性に優れた有機色素系の光情報記録媒体を提供する。

【構成】 透明基板1の信号面2に、少なくとも有機色素層3と、この有機色素層3上に積層された金属層4とを担持してなる光情報記録媒体において、上記金属層4を〔金、銀、銅、アルミニウム〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素と、〔錫、インジウム、ゲルマニウム、ケイ素、鉛、ガリウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、亜鉛〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素とを主成分とする合金材料にて形成した。

【図1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板の信号面に、少なくとも有機色素層と、この有機色素層上に積層された金属層とを担持してなる光情報記録媒体において、上記金属層を〔金、銀、銅、アルミニウム〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素と、〔錫、インジウム、ゲルマニウム、ケイ素、鉛、ガリウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、亜鉛〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素とを主成分とする合金材料にて形成したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載において、上記金属層上に無機化合物または有機高分子材料にて形成され、その膜厚が0.1 $\mu$ m～3.0 $\mu$ mに調整された記録補助層を積層したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項3】 請求項1記載において、上記有機色素層をシアニン系色素とアミニウム系色素の混合体にて形成したことを特徴とする光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機色素層と金属層とを備えた追記型光情報記録媒体に係り、さらに詳しくは、レーザビームを用いて情報を追記することができ、かつ市販のコンパクトディスク（CD）プレーヤやビデオディスク（VD）プレーヤを用いて情報を再生することができる追記型光情報記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、CDの普及に伴って、高い反射率を有し、かつ情報の再生に際してはCDフォーマットに準拠する出力信号が得られる書き込み可能な光情報記録媒体、いわゆる追記型CDの開発が盛んに行われている。

【0003】従来より提案されている追記型CDは、例えば特開平2-164586号公報に記載されているように、透明基板の信号面に有機色素層と金属反射層と保護層である紫外線硬化性樹脂層とを順次積層してなるものであって、有機色素層にレーザ光を吸収させて熱に変換し、その熱によって有機色素層を構成する有機色素材料自体を変質させてその光学的特性を変化させると共に、該部の下地である透明基板の一部を変形させて情報を記録することを特徴としている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】有機色素は、一般に太陽光によって劣化し、光学的特性が経時的に変化する。特に、水分が介在した場合には、上記光学的特性の変化が顕著になり、短期間のうちに光学的情報記録媒体としての機能を喪失する。上記した従来の追記型CDは、有機色素層の光学的特性の変化と透明基板の変形とによって情報を記録しているので、有機色素層が劣化すると、経時的に情報が透明基板の変形のみによって記録されるようになり、CD規格である30%以上の信号変調度を

維持できなくなる。

【0005】本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであって、情報の長期保存性に優れ、CDプレーヤもしくはVDプレーヤでの再生が可能な追記型の光情報記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成するため、透明基板の信号面に、少なくとも有機色素層と、この有機色素層上に積層された金属層とを担持してなる光情報記録媒体において、上記金属層を〔金、銀、銅、アルミニウム〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素と、〔錫、インジウム、ゲルマニウム、ケイ素、鉛、ガリウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、亜鉛〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素とを主成分とする合金材料にて形成した。

## 【0007】

【作用】金属層を上記合金材料にて形成すると、純金、純銀、純銅、純アルミニウムを用いた場合に比べて融点および熱伝導率が低下し、有機色素層に記録用レーザビームを照射することによって発生する熱またはガス、あるいはそれら両者の作用によって容易に変形させることができる。よって、有機色素層が劣化しても情報をビットの形で残すことができるので、高い信号変調度を長期間にわたって維持することができる。なお、CDプレーヤあるいはVDプレーヤにて情報の再生を行うためには、30%以上の信号変調度と70%以上の反射率を有しなくてはならないが、金属層を構成する上記合金材料の組成を適宜調整することによって、これらの値を十分にクリアできることが実験によって確認されている。

## 【0008】

【実施例】本発明の一実施例を、図1～図4によって説明する。図1は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図、図2は平面図、図3は記録部の形状を示す要部断面図、図4は記録部の形状の他の例を示す要部断面図である。

【0009】図1に示すように、本例の光情報記録媒体は、透明基板1の信号面2に、透明基板1側より、有機色素層3と、金属層4と、記録補助層5とを順次積層してなる。

【0010】透明基板1は、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン、ポリオレフィン、エポキシなどの透明なプラスチック材料や、ガラスなどの透明セラミック材料をもって、所望の形状および寸法に形成される。信号面2には、レーザビームスポットを案内するための案内溝やヘッダー信号を表すブリット列などの信号パターン6が微細な凹凸状に形成される。上記信号パターン6は、図2に示すように、透明基板1と同心の渦巻状もしくは同心円状に形成される。なお、信号パターン6の形成方法については、公知に属する事項でありかつ本発明の要旨とは直接関係

がないので、説明を省略する。

【0011】有機色素層3を構成する有機色素材料としては、例えばポリメチン系色素、アントラキノン系色素、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、ピリリウム系色素、アズレン系色素、含金属アゾ染料等の難水溶性の有機色素材料を用いることができる。有機色素層3は、上記有機色素群から選択された1または2種類以上の混合体の溶媒溶液を上記透明基板1の信号面2にスピンコートすることによって形成することができる。

【0012】金属層4は、〔金、銀、銅、アルミニウム〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素と、〔錫、インジウム、ゲルマニウム、ケイ素、鉛、ガリウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、亜鉛〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素とを主成分とする合金にて形成される。その膜厚は、必要に応じて任意に設定することができるが、変調度の高い記録ビットを形成できることから、40nm〜110nmとすることが特に好ましい。なお、この金属層4は、必ずしも単層に形成される必要はなく、組成が異なる複数の薄膜の積層体にて形成することもできる。金属層4は、所望の合金材料をスパッタリングあるいは真空蒸着などすることによって形成することができる。

【0013】記録補助層5は、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの無機材料をスパッタリングあるいは真空蒸着などすることによって形成するか、あるいはアクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、シランカップリング剤などの有機高分子材料をスピン塗布することによって形成される。これらのうちでは、成膜が容易であることなどから、アクリル系樹脂などの紫外線硬化性樹脂が特に好ましい。

【0014】上記実施例の光情報記録媒体は、透明基板1側からCDフォーマットなどの所定の方式で信号変調された記録用レーザビームを入射して上記有機色素層3に合焦すると、その光エネルギーが有機色素層3を構成する有機色素材料に吸収されて熱エネルギーに変換される。そして、その熱によって上記有機色素層3の記録用レーザビーム照射部を変質され、該部の光学的特性、例えば光吸収率が変化される。またこれと共に、有機色素層3の記録用レーザビーム照射部8に体積膨張あるいはガスが発生し、その膨張圧あるいはガス圧と熱の作用によって、図3または図4に示すような記録ビット9が金属層4に形成される。これによって、所望の情報の記録が行われる。

【0015】再生時には、記録用レーザビームよりも低パワーで、光情報記録媒体に何らの変化をも起させない一定強度の再生用レーザビームを照射し、光情報記録媒体からの反射光を検出する。記録時に有機色素層3の変質と金属層4の変形とを受けた部分からの反射光強度

と、記録時に上記の変質および変形を受けなかった部分からの反射光強度とは明らかに異なるので、一定強度の再生用レーザビームが上記の変質および変形を受けた部分によって信号変調され、再生信号として読み出される。

【0016】なお、情報の記録は、案内溝上に行うこともできるし、相隣接する案内溝の間の平坦部に行うこともできる。ただし、案内溝間の平坦部に記録する場合に比べて熱が拡散しにくいいため、溝上に記録する方がより記録感度を高める上で有利である。

【0017】以下に、実験例を示し、本発明の効果を明らかにする。

〈実験例1〉以下の方法で、本発明にかかる光ディスクを作製した。まず、ポリカーボネート基板の信号面に、20重量%のアミニウム系色素が混合されたシアニン系色素のエチルセルセルソルブ溶液をスピンコートし、乾燥して、膜厚が120nmの有機色素層を形成する。次いで、この有機色素層上に10重量%の錫を含有した金-錫合金を真空蒸着し、膜厚が60nmの金属層を形成する。さらに、この金属層上に紫外線硬化性樹脂をスピンコートし、紫外線を照射して硬化させて、膜厚が1μmの記録補助層を形成する。また、有機色素層上に膜厚が60nmの純金製金属層が形成された、従来技術にかかる光ディスクを作製した。その他の条件については、前記本発明にかかる光ディスクと同じにした。これら本発明にかかる光ディスクおよび従来技術にかかる光ディスクをドライブ装置に装着し、線速が1.25m/s、記録パワーが5mWの条件でデータ記録を行なった。しかる後に、これらの光ディスクを温度30℃、相対湿度80%、照度10000ルクスの環境下に置き、一定時間ごとに前記各光ディスクの変調度の変化と反射率の変化を測定した。図5に変調度の変化を、図6に反射率の変化を示す。図5に示すように、有機色素層の照光劣化にともなっていずれの光ディスクも変調度が低下するが、本発明にかかる光ディスクは、有機色素層が完全に脱色された後も、金属層に明確な記録ビットが形成されているためにCDプレーヤあるいはVDプレーヤで情報を再生するのに必要な30%以上の変調度を維持している。これに対して、従来技術にかかる光ディスクでは、有機色素層が完全に脱色された後はほんの2〜3%程度の変調度しか維持できない。500時間経過後、両光ディスクをCDプレーヤにかけて情報の再生を行なったところ、本発明にかかる光ディスクは情報の再生を行なうことができたが、従来技術にかかる光ディスクでは情報の再生が行なえなかった。また、図6から明らかなように、本発明にかかる光ディスクは、金属層を合金化することによって反射率が従来技術にかかる光ディスクよりも低下するが、CDプレーヤあるいはVDプレーヤで情報を再生するのに必要な70%以上の反射率を有しており、情報の再生に何ら問題がない。事実、500時間経

過後、両光ディスクをCDプレーヤにかけて情報の再生を行なったところ、本発明にかかる光ディスクは情報の再生を行なうことができたが、従来技術にかかる光ディスクでは情報の再生が行なえなかった。

【0018】(実験例2) 錫含有量が異なる種々の金-錫系合金をもって金属層が形成された種々の光ディスクを作製した。その他の条件については、上記実験例1と同じにした。これらの光ディスクをドライブ装置に装着して線速が1.25m/s、記録パワーが5mWの条件でデータ記録を行い、しかる後に、得られる変調度と各光ディスクの反射率とを測定した。図7にその結果を示す。この図から明らかなように、金-錫系合金において錫含有量を増加すると、金属層の融点が下がって変形しやすくなるために、記録感度が向上し大きな変調度が得られる。その反面、錫含有量が増加するにしたがって反射率が低下する。上記したように、CDプレーヤあるいはVDプレーヤで情報を再生するには70%以上の反射率が必要であるので、図7から、金-錫系合金を金属層材料として用いる場合には、錫含有量を20%以下にする必要があることがわかる。

【0019】(実験例3) ポリカーボネート基板の信号面に、実験例1に示した有機色素層が形成され、この有機色素層上に30重量%の錫を含有した金-錫合金膜と純金膜とを順次積層してなる金属層が形成され、さらにこの金属層上に実験例1に示した紫外線硬化性樹脂製の記録補助層が形成された光ディスクを作製した。そして、この光ディスクについて、実験例1と同じの実験を行なった。その結果、金-錫合金膜と純金膜との膜厚を適宜調整することによって、70%以上の反射率を得ることができ、かつ図5および図6に示した本発明にかかる光ディスクと同様の特性があることがわかった。

【0020】(実験例4) 膜厚が異なる種々の記録補助層が形成された種々の光ディスク、および記録補助層を有しない光ディスクを作製した。その他の条件については、上記実験例1と同じにした。これらの光ディスクをドライブ装置に装着して線速が1.25m/s、記録パワーが5mWの条件でデータ記録を行い、しかる後に、得られる変調度と各光ディスクのブロックエラーレートとを測定した。図8にその結果を示す。この図から明らかなように、紫外線硬化樹脂製の記録補助層の膜厚と得られる変調度およびブロックエラーレートとの間には密接な関連があり、金属層上にある程度の厚さの記録補助層を形成すると、変調度を向上させることができる。記録補助層が薄すぎる場合に、変調度が低いのは、有機色素層で発生した熱が金属層を伝って拡散しやすいためであ

り、記録補助層が厚すぎる場合に、変調度が低いのは、記録補助層の強度が高くなりすぎて金属層の変形が抑制されるためであると推定される。特に、記録補助層の厚さを0.1μm以下とすると、安定な記録ビットを形成することが難しく、ブロックエラーレートが急激に増加する。これらのことから、記録補助層の膜厚は、0.1μm~3μm程度とすることが特に好ましいことがわかる。

【0021】なお、前記実験例においては、金-錫系の金属層を備えた光ディスクの実験例のみを掲げたが、他の合金からなる金属層を備えた光ディスクについても同様の結果が得られた。

#### 【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光情報記録媒体は、金属層を〔金、銀、銅、アルミニウム〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素と、〔錫、インジウム、ゲルマニウム、ケイ素、鉛、ガリウム、タリウム、アンチモン、ビスマス、亜鉛〕元素群から選択された少なくとも1種類の金属元素とを主成分とする合金材料にて形成し、金属層に記録ビットを形成するようにしたので、有機色素層が劣化しても情報をビットの形で残すことができ、情報の長期保存性を向上することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図2】本発明に係る光情報記録媒体の平面図である。

【図3】記録部の形状の第1例を示す要部断面図である。

【図4】記録部の形状の第1例を示す要部断面図である。

【図5】照光時間と変調度の変化との関係を示すグラフ図である。

【図6】照光時間と反射率の変化との関係を示すグラフ図である。

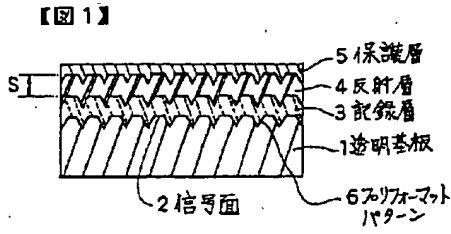
【図7】金属層の組成と変調度および反射率との関係を示すグラフ図である。

【図8】記録補助層の膜厚と変調度およびブロックエラーレートとの関係を示すグラフ図である。

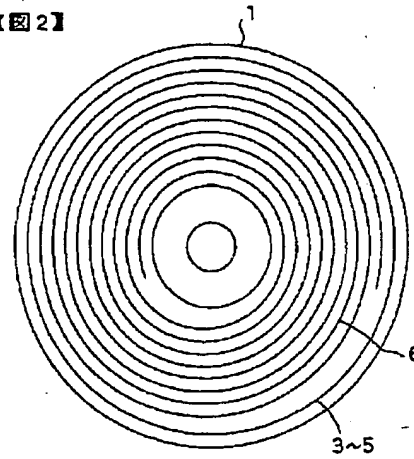
#### 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 信号面
- 3 有機色素層
- 4 金属層
- 5 記録補助層

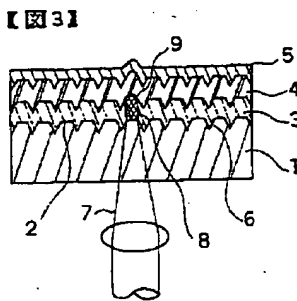
【図1】



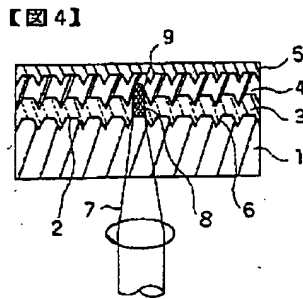
【図2】



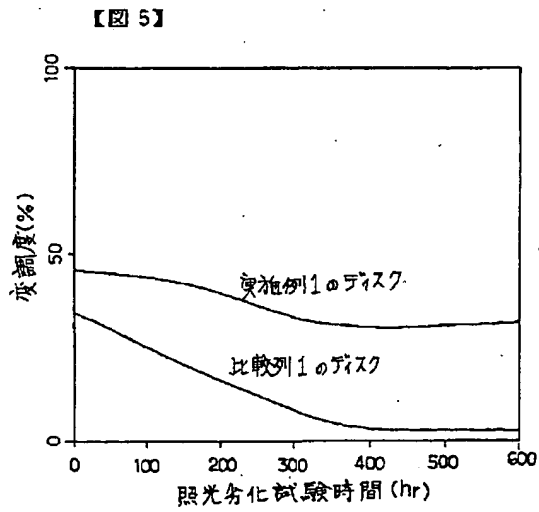
【図3】



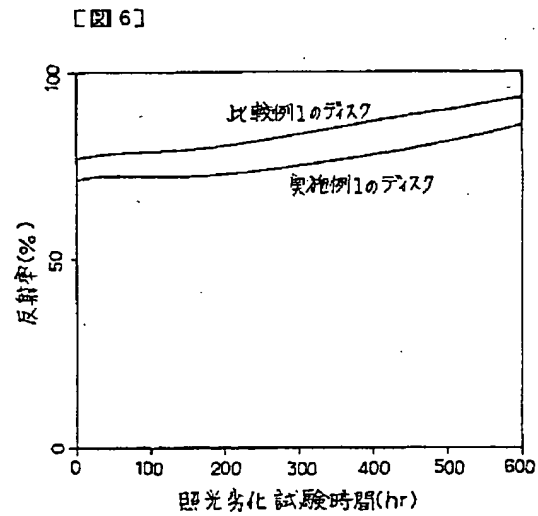
【図4】



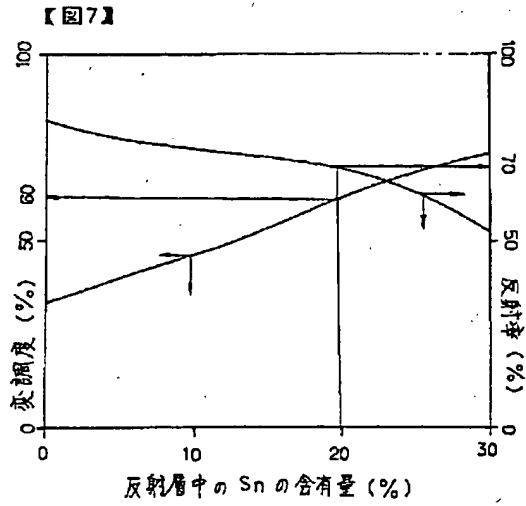
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

